1. Überführung von Gelatine und Eiweiss in unlösliche Modifikationen. 2. Konservierende Wirkung des Formaldehyds.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

Kgl. bayer. Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Ottomar Elsner

aus Gallnau i/Pr.

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Juli 1895.

ERLANGEN.

K. b. Hof- und Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).

1895.

1. Überführung von Gelatine und Eiweiss in unlösliche Modifikationen. 2. Konservierende Wirkung des Formaldehyds.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

Kgl. bayer. Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Ottomar Elsner

aus Gallnau i/Pr.

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Juli 1895.

ERLANGEN.

K. b. Hof- und Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).

1895.

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät zu Erlangen.

Rerferent: Prof. Dr. E. Beckmann.

Herrn Amtsrath

G. Elsner

in Ehrfurcht und Dankbarkeit gewidmet!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535724_0054

Albumine und Albuminoide z. B. Gelatine sind in chemischer Beziehung einander sehr nahe stehende Körper, die nur durch äusserst wenige charakteristische Reaktionen von einander unterschieden sind. Zu den hauptsächlichsten Unterscheidungsmerkmalen gehört die Fähigkeit der Eiweissstoffe, in wässriger Lösung beim Erhitzen zu gerinnen, während die Gelatine unter gleichen Umständen diese Fähigkeit nicht zeigt. Gelegentlich des Studiums der antibakteriellen Wirkung des Formaldehyds, H-CHO, welcher in wässriger 40 prozentiger Lösung den Namen Formalin führt, machte G. Hauser[1]) die Beobachtung, dass Gelatine unter dem Einfluss desselben bei Temperaturen, bei denen sie sonst schmilzt oder in Wasser löslich wird, die Fähigkeit erhalten hatte, den festen Aggregatzustand zu bewahren, d. h. gehärtet zu werden. A. Trillat[2]) stellte fast gleichzeitig fest, dass Formaldehyd Eiweiss coaguliert mit welchem es eine durchsichtige, gelatineuse Masse giebt. Hierauf gründete E. Beckmann[3]) ein Verfahren, Eiweiss und Gelatine von einander zu unterscheiden resp zu trennen. Man prüft einen Teil der wässrigen Lösung auf Eiweiss und bestimmt dieses eventuell durch Säurefällung; einen anderen Teil versetzt man mit Formalin, dunstet auf dem Wasserbade ein, kocht den Rückstand einmal auf, wäscht mit Wasser

1) Münch. med. Wochenschr. 1893. Nr. 30.
2) Comptes rendus. 114. pag. 1278.
3) Forschungs-Ber. 1894 11.

nach und trocknet bei 100°. Das Aufkochen hat den Zweck Trioxymethylen zu beseitigen, welches beim Eindampfen des Formalins als nicht flüchtiger, fester Rückstand hinterbleibt. In kaltem Wasser ist derselbe unlöslich, löslich dagegen in heissem, aus welchem er sich beim Erkalten nicht wieder abscheidet. Nach dem Abzug des ev. gefundenen Eiweisses erfährt man die Menge der Gelatine; die zur Härtung verwandte Menge des Aldehyds ist so gering, dass sie als Gewichtsvermehrung nicht in Betracht gezogen werden muss.

Da nun sehr geringe Quantitäten von Formaldehyd genügen, Gelatine zu härten resp. wasserunlöslich zu machen, so erschien es von Interesse, diese Mengen quantitativ zu bestimmen. Da Formaldehyd in wässriger Lösung durch Ammonik leicht und ohne Eintreten einer Nebenreaktion in Hexamethylenamin übergeführt wird, so benutzte L. Legler [1]) diese Erscheinung zur quantitativen Bestimmung von Formaldehyd. Er stellte auf eine Normal-Schwefelsäure seine Ammoniak-Flüssigkeit ein. Darauf versetzte er eine bestimmte Anzahl Cubiccentimeter einer Formaldehydlösung von unbekanntem Gehalt mit der gleichen Anzahl ccm seiner Ammoniak-Flüssigkeit und liess diese Mischung einige Stunden bei 25—30° stehen. Dann titrierte er den Überschuss von Ammoniak mittelst Normal-Schwefelsäure zurück und berechnete nunmehr aus der Gleichung:

$$6\ CH_2O + 4NH_3 = (CH_2)_6N_4 + 6H_2O$$

den Gehalt an Formaldehyd. Als Indicator benutzte er Methylorange.

So einfach nun diese Methode ist, so leidet sie doch an dem Mangel eines scharfen Farbenumschlages; sie ist daher nicht zu verwenden für sehr verdünnte Lösungen,

1) Ber. d. deutschen chem, Ges. 16. 1333.

wie sie doch zum Härten von Gelatine in Anwendung kommen. Ausserdem ist die an genannter Stelle aufgeführte Formel zur Berechnung des Formaldehyd-Gehaltes nicht zweckmässig, weil sie ganz die Basicität des Hexamethylenamins ausser Betracht lässt. Diese Fehlerquellen sind nun berichtigt von Lösekann[1]), welcher feststellte, wieviel Säure durch genannte Base gebunden wurde. Er fand, dass 0,844 gr. Hexamethylenamin, welches einige Stunden bei 70° getrocknet war, mit Methylorange versetzt bis zum schwach rötlichen Stich 5,4, bis deutlich rot 5,9, und bis vollkommen rot 6,1 ccm einer Schwefelsäure erforderte, von der 24,9 ccm 1,228 kohlensaurem Natron entsprachen. Unter der Annahme, dass Hexamethylenamin einbasisch ist, ist 1 ccm obiger Säure = 0,1303 gr. Amin. Darnach müssen auf 6 Formaldehyd nicht 4 Ammoniak als verbraucht gerechnet werden, sondern nur 3, da das eine Ammoniak als Hexamethylenamin titriert wird.

Eine zweite Methode berücksichtigt noch den im Formalin stets vorhandenen Säuregrad. Man bestimmt zunächst den Säuregrad der zu untersuchenden Flüssigkeit mit Hilfe von Normal-Natriumcarbonat-Lösung mit Phenolphtalein als Indikator. In einem Glaskolben misst man 10 ccm der zu titrierenden Flüssigkeit, verdünnt mit Wasser und fügt eine bestimmte Menge einer Ammoniak-Lösung von bekanntem Gehalt zu, bis der Geruch nach NH_3 deutlich auftritt. Der Inhalt des Glaskolbens wird hierauf einem Wasserdampfstrom unterworfen, um den Ueberschuss von Ammoniak zu beseitigen, welch letzteren man in Normal-Schwefelsäure auffängt und den Überschuss derselben zurücktitriert. Man hat die Menge verbrauchten Ammoniaks nun, indem man von der Gesamtmenge die im Destillat befindliche abzieht und indem

1) Ber. d. deutschen chem. Ges. 22. 1565.

man dem ersten Säuregrad der Lösung Rechnung trägt. Berechnet wird wiederum nach der Formel:

$$6CH_2O + 4\ NH_3 = (CH_2)_6N_4 + 6H_2O.$$

Und auch diese Methode giebt keine absolut genauen Resultate. Durch einen Versuch wurde festgestellt, dass Hexamethylenamin bei längerer Einwirkung des Wasserdampfstromes mit demselben zu Teil übergeht. Beide Methoden geben also Resultate, die für nicht zu verdünnte Lösungen sehr wohl anwendbar sind; bei sehr verdünnten Lösungen konnten trotz vielfacher Versuche keine übereinstimmenden Zahlen gefunden werden.

Verhalten der Aldehyde in wässriger Lösung.

Um nun die Mengen Formaldehyd zu bestimmen, welche zur Härtung von Gelatine notwendig waren, wurde Gelatine 24 Stunden lang in Wasser gelegt, so dass sie mit demselben vollständig gesättigt war. Dann legte man dieselbe eine viertel Stunde lang in 0,01—, 0,02 —, 0,03 —, 0,05 —, 0,06 — 0,1 — 0,12 — und 0,15 prozentige Formaldehydlösungen. Nach dem Herausnehmen wurde sie auf Glasstäbe gelegt und wieder vollständig lufttrocken gemacht; es hatte sich gezeigt, dass nicht vollständig lufttrockene Gelatine in Wasser löslich ist, während sie lufttrocken unter sonst ganz gleichen Umständen unlöslich wird. Beim darauffolgenden Kochen mit Wasser zeigte es sich, dass die mit 0,12 prozentiger Lösung behandelte Gelatine schwer löslich, die mit 0,15 prozentiger Lösung behandelte dagegen unlöslich war. Verwandte man nicht aufgequollene, sondern frische Handelsgelatine zu diesen Versuchen, so genügte schon eine geringere Menge Aldehyd, indem die mit 0,1-prozentiger Lösung behandelte Gelatine schwer löslich, die mit 0,12-prozentiger Lösung behandelte unlöslich war. Bei Anstellung derartiger Versuche musste dem Formaldehyd,

ebenso wie den später zur Verwendung kommenden Aldehyden, die sich leicht bildende Säure durch Schütteln mit Calciumcarbonat entzogen werden. Beckmann[1]) hatte gezeigt, dass der Härtungsprozess sich nur teilweise bei geringerem Säuregrad, und gar nicht bei höherem vollzieht.

Um die Menge des in die Gelatine übergetretenen Formaldehyds zu bestimmen, wurde eine Formalinlösung vor und nach dem Einlegen von Gelatine titriert. Eine wesentliche Abnahme desselben konnte nicht konstatiert werden. In 30 ccm einer 0,275 prozentigen Formaldehydlösung wurden 5 gr Gelatine eine halbe Stunde lang gelegt. Nach dieser Zeit hatte die Lösung noch einen Gehalt von 0,24 %. Nach anderthalbstündigem Einlegen betrug der Gehalt der Lösung an Formaldehyd noch 0,205 %. Es muss bei diesen Resultaten nochmals hervorgehoben werden, dass die oben angeführten Methoden keine absolut genauen Zahlenwerte in so verdünnten Lösungen liefern.

Dieser geringe Verbrauch von Formaldehyd legt nun die Vermutung nahe, dass es sich hierbei um ein Gerinnen der Gelatine handle, welches dem Gerinnen des Eiweisses durch Erhitzen der wässrigen Lösung vergleichbar ist. Unter veränderten Umständen ist auch eine Härtung der Gelatine möglich durch einfache Beschränkung des Wassergehaltes. Die nach dieser Richtung hin angestellten Versuche zeigten, dass Gelatine nach zweistündigem Erhitzen auf 100° noch löslich war; nach einhalbstündigem Erhitzen auf 110° ebenfalls. Bei längerem Erhitzen, z. B. einstündigem und anderthalbstündigem, wurde die Gelatine schon bedeutend schwerer löslich, während sie direkt unlöslich wurde nach kurzem Er-

1) Forschungs-Ber. 1894. 11.

hitzen auf 150°. Die Menge des bei einhalbstündigem Erhitzen verdampften Wassers betrug bei

100° 13,8 %.
110° 15,01 %.
150° 16,15 %

Obige Vermutung wurde noch bestärkt durch das Verhalten dünner Gelatineplatten, welche mit Bromsilber durchsetzt sind. Derartige Platten, Marke „Schleussner", wurden, sorgsam vor Licht geschützt, eine halbe Stunde lang auf 90° erhitzt; sie lieferten ein gutes Bild; die Gelatine war wasserlöslich geblieben. Andere Platten wurden, ebenfalls vor Licht geschützt, auf 140° erhitzt und dann zum Photographieren verwandt: es entstand auf ihnen ein dichter Schleier, aber kein deutliches Bild; ferner begannen sich dieselben bereits im Eisenoxalatbade zu schwärzen; in Wasser waren sie, wenn auch schwer, doch immerhin noch löslich. Auf 150° dagegen erhitzt blieben sie hart: es entstand auf ihnen kein Bild mehr, nur in einem einzigen Falle schwache Conturen eines solchen.

Diese Versuche zeigen, dass es sich beim Härten der Gelatine um den Übergang eines labileren in einen stabileren Zustand handelt. Wendet man höhere Temperatur an, so geht dieser Übergang, vielleicht unter Wasserabspaltung, vor sich; wendet man dagegen Formaldehyd an, so tritt der Übergang in gleicher Weise, aber beschleunigt ein. War das nun der Fall, so durfte angenommen werden, dass sich noch andere Substanzen finden liessen, welche im Stande sind, auf Gelatine einen derartigen Einfluss auszuüben. Solche Vorgänge, die für sich zu verlaufen vermögen, durch gewisse Agentien (Katalysatoren) in ihrem Verlauf beschleunigt werden, pflegt man als katalytische zu bezeichnen. Über die katalytischen Wirkungen chemischer Verbindungen ist

zur Zeit kaum allgemeines bekannt, und man ist darauf angewiesen, durch Versuche die richtigen Katalysatoren ausfindig zu machen. Zu diesem Zwecke wurde nun die Reihe der Aldehyde einer Prüfung unterzogen und zunächst der Acetaldehyd $CH_3—CHO$. Derselbe wurde, wie vorher erwähnt, durch Schütteln mit kohlensaurem Kalk entsäuert. Dann wurde, analog dem Formaldehyd, eine 0,15 prozentige wässrige Lösung hergestellt und in dieselbe eine halbe Stunde lang Gelatine gelegt. Nachdem die Gelatine durch Ausbreiten auf Glasstäben wieder getrocknet war, wurde sie eine viertel Stunde lang mit Wasser aufgeweicht und auf ihre Löslichkeit in heissem Wasser geprüft. Sie blieb löslich. Nunmehr wurde eine 0,5, 1,0, 2,0 und 5,0prozentige wässerige Lösung hergestellt und auf gleiche Weise verfahren. Die Gelatine blieb löslich, auch wenn man sie in der Acetaldehydlösung 24 Stunden liegen liess. Die Einführung von Methyl CH_3 in Formaldehyd hat also den härtenden Einfluss herabgesetzt.

Das Polymerisationsprodukt des Acetaldehydes, der Paraldehyd $(C_2H_4O)_3$ verhielt sich genau ebenso. Das Trichlorsubstitutionsprodukt des Acetaldehyds, das Chloral resp. das Hydrat desselben, übte in wässriger Lösung ebenfalls keinen Einfluss aus. Das Dichlorsubstitutionsprodukt, der Dichloracetaldehyd, der aus trichlormilchsaurem Natrium hergestellt war, zeigte in wässriger Lösung keinerlei Einwirkung auf Gelatine, ebenso die nächsten homologen Glieder des Acetaldehydes, soweit sie in Wasser löslich waren. Da durch Einführung eines Radicals an Stelle von Wasserstoff im Formaldehyd die Einwirkung desselben auf Gelatine bedeutend herabgesetzt worden war, wurde nunmehr ein Aldehyd auch seinen härtenden Einfluss untersucht, der in vielen Beziehungen, äusseren Eigenschaften, Polymerisationsfähigkeit dem Formaldehyd

nahe steht. Ein solcher Aldehyd ist das Acrolein $CH_2 = CH - CHO$. Dieser zeigte sich fähig, Gelatine bereits in 0,1 prozentiger wässriger Lösung zu härten. Beiläufig mag bemerkt werden, dass nur in reinem Zustande das Acrolein schwer aufzubewahren ist, weil es in hohem Masse bestrebt ist, in sein Polymerisationsprodukt, Disacryl, überzugehen: verdünnte wässrige Lösungen sind aber unbegrenzte Zeit haltbar. Es lag die Gefahr nahe, dass das Acrolein in wässriger Lösung eine Aufspaltung in Formaldehyd und Acetaldehyd erfuhr und in diesem Falle eine etwaige Härtung auf Formaldehydwirkung beruhe. Deshalb wurde eine Molecular gewichtsbestimmung des Acroleins in Wasser vorgenommen, welche aber deutlich zeigte, dass keine Zersetzung stattfand.

Constante 19.

Substanzmenge	Lösungsmittel	Erniedrigung	Molecular gewicht gefunden	berechnet
0,5763	20 gr.	1	54,758	56
0,6947	20 gr.	1,208	54,63	56
0,8104	20 gr.	1,394	55,22	56

Auch die härtende Wirkung des Acroleins geht durch Einführung von Methyl für Wasserstoff soweit zurück, dass es analog dem Acetaldehyd in wässriger Lösung die Gelatine nicht mehr unlöslich macht. Hebt man bei Acrolein durch Addition von Brom die Doppelbindung auf, so entsteht Dibromacrolein, das in Wasser unlöslich ist. Dieses Dibromacrolein wurde nun rein dargestellt, um seine Einwirkung in Lösungsmitteln auf Gelatine untersuchen zu können[1]. Zu einer in 3 Teilen Schwefelkohlenstoff gelösten Menge Acrolein wird in der Kälte unter Umschütteln im Verlauf einer Stunde die dreifache Menge des mit 5 Teilen Schwefelkohlenstoffs verdünnten

1) Vergl. E. Fischer, Berl. Ber. 20, 3388.

Broms hinzugefügt; es tritt eine schwache Rotfärbung auf, den Überschuss von Brom anzeigend. Dann wird der Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbade vorsichtig abdestilliert und der Rückstand im Vacuum rectifiziert. Das Acroleindibromid stellt eine gelbe, klare, ölige, in Wasser unlösliche Flüssigkeit dar. Eine Verwendung in wässriger Lösung war daher ausgeschlossen; sein Verhalten in anderen Lösungsmitteln wird später erwähnt werden.

Zur weiteren Untersuchung wurde nun das Glyoxal. CHO—CHO, herangezogen, weil dieses, die Vereinigung von zwei Aldehydgruppen darstellend, die Aldehydwirkung am reinsten zeigen muss. Da das Glyoxal ein ziemlich unbeständiger Körper ist, so musste dasselbe stets frisch dargestellt werden[1]). Man mischt 25 gr. Paraldehyd mit 25 gr. Wasser, giesst darunter 20 ccm einer Salpetersäure vom spec. Gew. 1,37 und unter diese wieder mittelst eines Trichterrohres 1 ccm rauchende Salpetersäure. Nachdem die Mischung 8 Tage lang gestanden, versetzt man sie mit Calciumcarbonat und dampft sie nach dem Filtrieren ein bis zum anderthalbfachen Gewicht des angewandten Aldehydes.

Nun fällt man mit einer concentrirten Lösung von Bleiacetat in möglichst geringem Überschuss und entfernt aus der filtrierten Lösung den Kalk durch Oxalsäure; dann dampft man im Vacuum ein bis zur Trockene. Es entsteht eine weissliche, bald nachdunkelnde, stark hygroskopische Masse, deren wässrige Lösung nach einhalbstündiger Einwirkung Gelatine härtete. Ein zum Vergleich herangezogenes Präparat von Dr. H. König zeigte dieselbe Eigenschaft, während das von einer anderen Fabrik bezogene keinen Einfluss auf Gelatine ausübte.

Auch ein zwei Hydroxylgruppen enthaltender Aldehyd, der Glycerinaldehyd $CH_2OH—CHOH—CHO$, wurde auf

1) Vgl. Bulletin de la société chimique de Paris 41, 242.

sein Verhalten in wässriger Lösung gegenüber Gelatine geprüft. Hier trat keine Härtung derselben ein.

Da hier eine bestimmt zu charakterisierende chemische Verbindung nicht vorlag, erschien die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass sich bei der Oxydation Formaldehyd gebildet habe und dieser die Härtung bewirke. Dieserhalb wurde nach charakteristischen Reaktionen für denselben gesucht. Von A. Trillat[1]) sind zwei Methoden angegeben worden. Es hatte sich gezeigt, dass eine blaue Farbe, herrührend von der Bildung des betreffenden Hydrols, auftritt, wenn man Tetramethylendiamido diphenylmethan $CH_2<\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2\\C_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix}$ mit Bleisuperoxyd und Essigsäure oxydirt. Diese Farbenreaktion benutzte nun A. Trillat[1]), um den Formaldehyd in freiem und in gewissen Fällen sogar in gebundenem Zustande zu erkennen. Man fügt zu der zu prüfenden Flüssigkeit einen halben ccm Dimethylanilin hinzu und schüttelt lebhaft um, nachdem man vorher mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuert hat. Die Vereinigung zwischen dem Dimethylanilin und dem Formaldehyd vollzieht sich, wenn man die Flüssigkeit eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Nachdem man dieselbe durch kohlensaures Natrium alkalisch gemacht hat, bringt man sie zum Sieden, bis der Geruch nach Dimethylanilin vollständig verschwunden ist; hierauf filtriert man durch ein kleines Filter. Nach dem Auswaschen breitet man dasselbe auf einer Porzellanschale aus, befeuchtet mit einigen Tropfen Essigsäure und fügt eine sehr kleine Menge äusserst fein gepulverten Bleisuperoxyds hinzu. Die blaue Farbe des Hydrols soll dann die Gegenwart von Formal-

[1]) Comptes rendus 116, 891—3.

dehyd anzeigen. Ich unterzog diese Angaben einer genauen Prüfung und fand, dass

Formaldehyd eine blaue,
Acetaldehyd keine,
Akrolein eine grünliche,
Glyoxal eine blaue,
Crotonaldehyd keine,
Valeraldehyd eine blaue,
Butylchloralhydrat eine blaue,
Bromalhydrat eine dunkelblaue,

Farbe zeigt. Es liegt nun wohl auf der Hand, dass eine derartige Methode zu keinem sicheren Resultate führen kann.

Die zweite genauere Methode Trillats beruht darauf, dass man 20 ccm der zu prüfenden neutralen Lösung mit 20 ccm einer 0,3 prozentigen Anilinlösung versetzt; bei Gegenwart von Formaldehyd bildet sich nach einiger Zeit ein weisser, flockiger Niederschlag. Derselbe wird sodann auf einem Filterchen gesammelt, ausgewaschen und getrocknet. Dieses Anhydroformaldehydanilin schmilzt bei 138°. Die Reaktion ist sehr empfindlich und gestattet noch einen Nachweis von 1 in 10,000, in welch letzterem Falle der Niederschlag erst später erschien. Auch andere Aldehyde ergaben Niederschläge, z. B. Acetaldehyd — Isobutylaldehyd — Crotonaldehyd — Valeraldehyd. Eine wässrige Acroleinlösung wurde nun in gleicher Weise mit einer 0,3 prozentigen Anilinlösung versetzt. Diese Mischung wurde milchweiss, setzte jedoch selbst nach längerem Stehen keinen Niederschlag ab und lief unverändert durch das Filter. Die Flüssigkeit wurde dann mehrere Male mit Äther ausgeschüttelt, wodurch sie wasserhell wurde. Die ätherischen Auszüge wurden mit Natriumsulfat getrocknet und der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es hinterblieb eine zähe, braune

Schmiere, die selbst durch wiederholtes Behandeln mit heissem Petroläther nicht gereinigt werden konnte.

Aus Vorstehendem geht hervor, dass mit Hilfe der vorhandenen Reaktionen eine sichere Unterscheidung von Formaldehyd und anderen Aldehyden vielfach nicht möglich ist. Es scheint aber bestätigt, dass wässrige Acroleinlösung eine Aufspaltung unter Bildung von Formaldehyd nicht erfahren habe.

Verhalten der Aldehyde für sich und in organischen Lösungsmitteln.

Nachdem die bisherigen Versuche alle in wässriger Lösung ausgeführt waren, welche einer eventuell auf Wasserabspaltung hinausgehenden katalytischen Wirkung vielleicht wenig günstig war, sollte nunmehr bestimmt werden, wie ein Ersatz des Wassers durch andere Lösungsmittel die Härtungserscheinungen ändere und beeinflusse. Zu diesem Zwecken wurden die Aldehyde zu 0,5% in Methylalkohol, Äthylalkohol, Choroform, Aceton und Benzol gelöst. In diese neutralen Lösungen wurde nun Gelatine gebracht und diese Mischungen wurden eine halbe Stunde lang, in starkwandigen Röhren eingeschlossen, im Wasserbade von bestimmter Temperatur erhitzt. Nachdem die Röhren geöffnet waren, wurde die Gelatine eine halbe Stunde lang zum Aufweichen in kaltes Wasser gelegt, sodann auf ihre Löslichkeit in heissem Wasser geprüft. Bei Zimmertemperatur, bei welcher auch die bisher beschriebenen Versuche gemacht worden waren, übten nur Acetaldehyd und Propylaldehyd in methylalkoholischer Lösung einen härtenden Einfluss auf Gelatine aus, und auch nicht nach so verhältnismässig kurzer Zeit wie beim Härtungsprozess von Formaldehyd, Acrolein und Glyoxal, sondern die Härtung trat erst nach 1,5 Stunden bei Acetaldehyd und nach 48 Stunden bei Propylaldehyd ein.

Die übrigen Aldehydlösungen härteten bei Zimmertemperatur nicht, vielmehr war die Anwendung einer höheren Temperatur dazu notwendig.

Ehe nun die Versuche, die nach dieser Richtung hin unternommen worden sind, näher beschrieben werden, ist es wohl angebracht, zuerst zu zeigen, wie sich die Aldehyde direkt als solche und in Dampfform gegenüber Gelatine verhalten. Wurde die Dampfform angewandt, so geschah das in der Weise, dass mittelst eines Trichterrohres wenige Tropfen des betreffenden säurefreien Aldehydes in eine starkwandige, unten zugeschmolzene Röhre gebracht wurden; darüber brachte ich eine dicke Schicht Watte, auf welcher dann die streifenförmig zerschnittene Gelatine aufgelegt wurde. Diese derartig präparierten und gut verschlossenen Röhren wurden ebenfalls in Wasserbäder von ganz bestimmter Temperatur gebracht. Sollten die Aldehyde direkt auf Gelatine zur Einwirkung kommen, so benützt man die vorbeschriebenen Röhren unter Hinweglassen der Watteschicht.

Acetaldehyd. — Dampf. — Der erste Aldehyd, der zur Untersuchung gelangte, war der Acetaldehyd CH_3—CHO. Um seine Wirkung in Dampfform zu erproben, wurden 5 Tropfen desselben in eine Röhre gebracht und 2 Tage lang bei Zimmertemperatur (höchste Temperatur 18°) stehen gelassen. Nach dieser Zeit war die Gelatine gelb, spaltete sich beim Kochen und war unlöslich. Setzte man die Dauer der Eiwirkung herunter, die Temperatur aber herauf, so wurde das gleiche Resultat erzielt, wenn die Dämpfe eine halbe Stunde lang bei 38° auf Gelatine einwirkten. Dieses war jedoch die äusserste Grenze, denn bei einer Einwirkung von 30° war die Gelatine noch zum Teil löslich; das Blatt fing an gelb zu werden, zerriss beim Kochen in einzelne Teile, die bei längerem Kochen etwas dünner wurden,

sich aber nicht vollständig lösten. Auch auf Bromsilber-Gelatineplatten liess ich Acetaldehyd-Dämpfe einwirken, indem ich in den Deckel dreier Pappkästen, in denen sich Bromsilber-Gelatineplatten vor Licht geschützt befanden, je 5, 10 und 15 Tropfen Acetaldehyd goss und diese Kästen verschlossen über Nacht bei 14° stehen liess. Die Platten lieferten zwar gute Bilder, jedoch war die Gelatine beim Eintauchen in heisses Wasser noch löslich. Bei Anwendung einer Temperatur von 27° erhielt man ein gutes Bild bei vollkommen unlöslicher Gelatine. In einzelnen Fällen verdichtete sich etwas Aldehyd auf der Platte und machte dann die betreffenden Teile hell, zugleich aber verschwommen.

Dass bei diesem Versuch schon eine Temperatur von 27° genügte, um Gelatine unlöslich zu machen, während zu den vorerwähnten Versuchen eine solche von 38° angewandt werden musste, erklärt sich wohl aus der dünneren Schicht Gelatine, welche von den Dämpfen leichter angegriffen werden konnte.

Flüssig. Nachdem nun so die Einwirkung des Aldehyds in Dampfform festgestellt war, wurde Gelatine mit demselben direkt behandelt. Bei 30° und einhalbstündiger Einwirkung war die Gelatine noch vollkommen löslich; schwer löslich wurde sie erst bei Anwendung einer Temperatur von 50° und unlöslich beim Erwärmen auf 70°. Der härtende Einfluss des Acetaldehydes zeigte sich also in Dampfform bei einer um 32° niedrigeren Temperatur als beim direkten Erhitzen mit demselben.

Gelöst. Nunmehr wurden 0,5 prozentige Lösungen des Aldehyds dargestellt in Methylalkohol, Äthylalkohol Chloroform, Aceton und Benzol und diese Lösungen eine halbe Stunde lang auf Gelatine einwirken gelassen. Von denselben wirkte die methylalkoholische am stärksten auf Gelatine ein, indem schon bei Zimmertemperatur (16°)

nach anderthalb Stunden eine Härtung der Gelatine eintrat; bei 30° genügte eine halbstündige Einwirkung. Eigentümlich hierbei war die auftretende gelbbraune Färbung, deren Intensität mit der Dauer der Einwirkung zunahm. In äthylalkoholischer Lösung trat die Härtung erst bei weitem später ein; die Gelatine wurde bei Anwendung einer Temperatur von 50° schwer löslich und erst durch Erwärmen auf 70° unlöslich. Die in der methylalkoholischen Lösung aufgetretene Färbung konnte hier nicht beobachtet werden; ebenso wenig bei der Behandlung in 0,5prozentiger Chloroform-, Aceton- und Benzol-Lösung. In Chloroform und Aceton-Lösung trat die Unlöslichkeit bei 70° ein, während in der Benzollösung erst eine Schwerlöslichkeit zu bemerken war. Der Acetaldehyd zeigte also den grössten Einfluss auf Gelatine in methylalkoholischer Lösung und in Dampfform, während der geringste Einfluss in Benzol-Lösung zu bemerken war.

Paraldehyd. Dampf und flüssig.

Paraldehyd, das Polymerisationsprodukt des Acetaldehyds $(CH_3—CHO)_3$, unterschied sich wesentlich von demselben in seinen Wirkungen. Beim Erhitzen der Gelatine in dampfförmigem Paraldehyd blieb dieselbe noch bei 70° löslich, während sie beim Erhitzen im flüssigen Paraldehyd sehr schwer löslich war. Hier war also ein umgekehrtes Verhalten wie bei Acetaldehyd zu bemerken, was sich aber wohl durch den hohen Siedepunkt des Paraldehyds erklären lässt.

Gelöst. Beim Erhitzen des Paraldehyds in den oben genannten Lösungsmitteln zeigte die methylalkoholische Lösung noch am meisten das Vermögen, Gelatine zu härten, indem diese bei 70° unlöslich wurde, während sie in den übrigen Lösungen bei gleicher Temperatur löslich blieb.

Von gar keinem härtenden Einfluss auf Gelatine zeigte sich das Trichlorsubstitutionsprodukt des Acetaldehyds, das Chloral $CCl_3—CHO$, das sowohl in Dampfform wie auch in den Lösungsmitteln sich indifferent erwies.

Propionaldehyd. Dampf und flüssig.

Der nächste, um ein Kohlenstoffatom reichere Aldehyd zeigte eine um weniges geringere Einwirkung auf Gelatine als der Acetaldehyd. Bei direkter Einwirkung des Propionaldehyds $CH_3—CH_2—CHO$ auf Gelatine war eine Temperatur von 50° nötig, um dieselbe schwerlöslich zu machen, während der dampfförmige Aldehyd bei gleicher Temperatur Gelatine unlöslich machte.

Gelöst. In 0,5 prozentiger methylalkoholischer Lösung reichte Zimmertemperatur (16°) bei längerer (48 Stunden) Einwirkung hin, Gelatine vollkommen zu härten: analog dem Vorgang bei Acetaldehyd in methylalkoholischer Lösung erzielt man das gleiche Resultat bei höherer Temperatur und geringerer Dauer der Einwirkung, nämlich bei einhalbstündigem Erhitzen auf 50°. In äthylalkokolischer und in Benzol-Lösung wurde die Gelatine bei 70° unlöslich, während sie bei gleicher Temperatur in Chloroform und Aceton-Lösung erst schwerlöslich wurde.

Acrolein. Dampf und flüssig.

Der dem Propionaldehyd entsprechende ungesättigte Aldehyd, das Acrolein $CH_2=CH—CHO$, härtete, wie bereits vorher gezeigt, schon in wässriger Lösung Gelatine. Es war demnach zu erwarten, dass der Einfluss desselben auf Gelatine ein bedeutenderer sein würde als bei den die Gelatine in wässriger Lösung nicht härtenden Aldehyden. Diese Erwartung bestätigte sich auch. Es genügte schon die Temperatur von 15°, um mit flüssigem Acrolein Gelatine zu härten. In dampfförmigem Zustand musste man eine Temperatur von 50° anwenden, um denselben Zweck zu erreichen.

Gelöst. In methylalkoholischer Lösung wurde Gelatine bei 30° unlöslich, in äthylalkoholischer und Benzollösung bei 51°, in Chloroformlösung bei 70°, während bei gleicher Temperatur in Acetonlösung erst Schwerlöslichkeit eintrat. Für flüssiges Akrolein und dessen wässrige Lösung lag die Härtungstemperatur viel niedriger wie bei Propionaldehyd. Jedenfalls ist die Doppelbindung von einiger Bedeutung, wie auch das analoge Verhalten des Acroleindibromids und das Verhalten des Crotonaldehyds zeigt.

Acroleindibromid. In diesem Additionsprodukt des Acroleins ist nur eine einfache Bindung vorhanden.

$CH_2Br—CHBr—CHO$. Der Einfluss dieses Körpers auf Gelatine ist geringer wie der des Propylaldehyds und des Acroleins, aber immer noch bedeutender als der des Isobutyraldehyds. Erwärmt man Gelatine mit Acroleindibromid direkt, oder bringt man dasselbe in Dampfform zur Anwendung, so muss eine Temperatur von 50° angewandt werden, um Gelatine schwer löslich zu machen; eine gleiche Temperatur genügt in methylalkoholischer Lösung zur vollständigen Härtung. In äthylalkoholischer Lösung wird Gelatine bei 50° erst schwerlöslich, während sie mit Chloroform, Aceton- und Benzol-Lösung behandelt bei 70° noch löslich ist.

Isobutyraldehyd. Als Aldehyde mit 4 Kohlenstoff-Atomen wurden der Isobutyraldehyd und der Crotonaldehyd zur Verwendung gezogen. Der Isobutyraldehyd ist ein gesättigter Aldehyd $(CH_3)_2CH—CHO$ und neigt leicht zur Säurebildung; es musste daher durch häufiges Schütteln mit Calciumcarbonat darauf Rücksicht genommen werden, die gebildete Säure zu beseitigen. Die Einwirkung des Aldehydes auf Gelatine war eine sehr geringe. Man bedarf schon einer Temperatur von 70°, um Gelatine durch Behandlung mit Isobutyraldehyd in dampfförmigem Zustand oder methylalkoholischer Lösung unlöslich zu

machen. In allen andern Fällen bleibt die Gelatine löslich.

Crotonaldehyd. Der dem Isobutyraldehyd entsprechende ungesättigte Aldehyd ist der Crotonaldehyd $CH_3—CH=CH—CHO$. Dieser zeigt nun in hohem Grade die Eigenschaft, auf Gelatine härtend einzuwirken. Durch Erwärmen derselben mit dem Aldehyd auf 50° wird sie schwer löslich; unlöslich, wenn man den Aldehyd in Dampfform anwendet. Mit methylalkoholischer Lösung behandelt wird die Gelatine schon durch Erwärmen auf 30° unlöslich und steht in dieser Beziehung mit dem Acetaldehyd und dem Acrolein auf einer Stufe. Bei Anwendung von äthylalkoholischer und Benzol-Lösung muss man jedoch die Temperatur auf 70° steigern, um vollständige Unlöslichkeit zu erzielen, während durch Behandlung mit Chloroform- und Aceton-Lösung eine solche nicht ganz erzielt wird, sondern nur eine Schwerlöslichkeit.

Höhermoleculare Aldehyde.

Die Aldehyde mit mehr als 5 Kohlenstoffatomen, die nunmehr zur Untersuchung herangezogen wurden, übten alle nur einen äusserst geringen Einfluss auf Gelatine aus: diese wurde nur durch die Aldehyde in methylalkoholischer Lösung gehärtet. Iso-Valeraldehyd, ein Aldehyd mit 5 Kohlenstoffatomen $(CH_3)_2 CH—CH_2—CHO$, machte in äthylalkoholischer Lösung bei 70° Gelatine schwer löslich; in allen anderen Fällen blieb die Gelatine löslich. Die Aldehyde wirkten auf sie weder direkt, noch in Dampfform, noch in Lösungsmitteln ein.

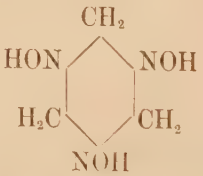
Die Einwirkung der Aldehyde auf Gelatine nimmt, wie man aus beiliegender Tabelle ersehen kann, mit zunehmender Kohlenstoffatomzahl ab. Auffällig bleibt aber noch die Thatsache, dass gerade der Methylalkohol im stande ist, die Wirkung der Aldehyde besonders scharf

Name	Flüssig	Dampf	Wasser	Methyl-alkohol	Äthylalkohol	Chloroform.	Aceton	Benzol
Acetaldehyd	50° schwer löslich 70° unlöslich	40° unlöslich	löslich	Einw. 1,5 Std. 16° Einw. $^1/_2$ Std. 30° unlöslich	50° schwer löslich 70° unlöslich	70° unlöslich	70° unlöslich	70° schwer löslich
Paraldehyd	70° schwer löslich	70° löslich	löslich	70° unlöslich	70° löslich	70° löslich	70° löslich	70° löslich
Chloral.		70° löslich				70° löslich	70° löslich	70° löslich
Propylaldehyd	50° schwer löslich	50° unlöslich	löslich	Einw. 48 Std. 16° Einw. $^1/_2$ Std. 30° unlöslich	70° unlöslich	70° schwer löslich	70° schwer löslich	70° unlöslich
Acrolein	15° unlöslich	50° unlöslich	15° unlöslich	30° unlöslich	50° unlöslich	70° unlöslich	70° schwer löslich	50° unlöslich
Acrolein-dibromid	50° schwer-löslich	50° schwer löslich		50° unlöslich	50° sehr schwer löslich	70° löslich	70° löslich	70° löslich
Isobutyl-aldehyd	70° löslich	70° unlöslich	löslich	70° unlöslich	70° löslich	70° löslich	70° löslich	70° löslich
Crotonaldehyd	50° schwer löslich	50° unlöslich	löslich	30° unlöslich	70° unlöslich	nicht vollständig und schwer löslich		70° unlöslich
Valeraldehyd	70° löslich	70° unlöslich		70° unlöslich	70° schwer löslich	70° löslich	70° löslich	70° löslich
Önanthol	70° löslich	70° löslich		50° unlöslich	70° löslich	70° löslich	70° löslich	70° löslich
Benzaldehyd	70° löslich	70° löslich		70° schwer löslich	70° löslich	70° löslich	70° löslich	70° löslich
Zimmtaldehyd	70° löslich	70° löslich		50° unlöslich	70° löslich	70° löslich	70° löslich	70° löslich

und deutlich hervortreten zu lassen. Jeder Aldehyd und jedes Lösungsmittel übt eine specifische Einwirkung auf Gelatine aus, die zu begründen zur Zeit noch nicht sicher möglich ist Die verschiedenen Eigenschaften, welche, wie durch vorstehende Versuche gezeigt worden ist, die mit einander in engster Beziehung stehenden Katalysatoren in reiner, flüssiger Form, in Dampfform oder in Lösungen besitzen, zeigen, dass das Verhalten von Flüssigkeit und flüssigen Lösungen sich nicht immer mit dem der Gase deckt.

Aldehydderivate.

Oxime. Nachdem nun so die Aldehyde auf ihr Verhalten gegen Gelatine geprüft worden waren. wurden auch einige Derivate zur Untersuchung herangezogen. In erster Linie kommen die Oxime in Betracht. Das dem Formaldehyd entsprechende Oxim ist wie der Aldehyd selbst nur in dampfförmigem Zustand oder in gelöster Form bekannt und beständig. Bei direkter Einwirkung von Hydroxylamin auf Formaldehyd bildet sich nicht das Formoxim[1]), sondern ein polymeres Produkt, das **Trioximidomethylen.**



Dieses lässt sich durch langsames Erhitzen auf 100° im Einschmelzrohr oder durch mehrstündiges Erhitzen mit dem betreffenden Lösungsmittel in das einfache Oxim verwandeln. Das Formoxim härtete Gelatine nicht, ebensowenig wie Acetaldoxim und Benzaldoxim. Die methylalkoholische Lösung, die bei den Aldehyden die Härtung beförderte, zeigte sich hier indifferent.

---

[1]) Ber. d. deutschen chem. Ges. 22. 577,

Acetale.

Nunmehr wurden einige Aldehydäther untersucht. Im Laufe der Untersuchung zeigte sich, dass der Methylendimethyläther $CH_2<\begin{matrix}OCH_3\\OCH_3\end{matrix}$ auf Gelatine einen äusserst geringen Einfluss ausübte; nur die 0,5 prozentige methylalkoholische Lösung war bei Anwendung einer Temperatur von 70° imstande Gelatine schwer löslich zu machen. In weit höherem Masse zeigte aber der Methylendiäthyläther $CH_2<\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$ die Eigenschaft, Gelatine zu härten. Schon beim Erwärmen der Gelatine mit dem Methylendiäthyläther auf 50° trat Unlöslichkeit ein; die Anwendung der Dampfform verzögerte die Einwirkung bedeutend, insofern als bei 70° erst eine Schwerlöslichkeit eintrat. Eine gleiche Temperatur war bei Anwendung des Äthers in den verschiedenen Lösungsmitteln zur Härtung erforderlich. Auffallend, weil abweichend von den bisher beobachteten Thatsachen, verhielt sich die methylalkoholische Lösung, die den Härtungsprozess in diesem Falle nicht beschleunigte. Beim Äthylidendimethyläther $CH_3-CH<\begin{matrix}OCH_3\\OCH_3\end{matrix}$ war bereits eine Zunahme des Härtungsvermögens gegenüber der Methylinverbindung zu konstatieren. Beim Erwärmen auf 50° und in methylalkoholischer Lösung verhielt er sich wie der zuvor untersuchte Äther; in dampfförmigem Zustand übertraf seine Härtungsfähigkeit sogar die des Mythylendiäthyläthers; in seinen Lösungsmitteln jedoch verhielt er sich indifferent gegen Gelatine. Schliesslich wurde noch Äthylidendiäthyläther untersucht. Dieser, das Acetal $CH_3-CH<\begin{matrix}OC_2H_5,\\OC_2H_5\end{matrix}$ steht in seinen Wirkungen für sich den zuletzt untersuchten Äthern nach. Nur die methylalkoholische Lösung bei 50° und

die Einwirkung des Acetaldampfes bei 70° machen die Gelatine unlöslich bezw. schwerlöslich.

Die Wirkung ändert sich je nach der Natur des Aldehyds, von dem der Äther sich ableitet, wie auch nach dem substituierenden Alkoholradical. In gleicher Weise ist auch das Lösungsmittel nicht ohne Einfluss, wie beistehende Tabelle zeigt. In den Methylenverbindungen härtet die Äthylgruppe stärker als die Methylgruppe; in den Äthylidenverbindungen giebt sich gerade ein umgekehrtes Verhalten zu erkennen. Wenn man nicht annehmen will, dass in den Methylenverbindungen die Methylgruppe, in den Äthylidenverbindungen die Äthylgruppe besonders stark gebunden seien, so lässt sich die Wirkung der Acetale wohl nicht darauf zurückführen, dass intermediär der Aldehyd regeneriert wird.

Verhalten der zum Theil entwässerten Gelatine.

Die bisher mit käuflicher Gelatine angestellten Versuche wurden nun dahin modificiert, dass denselben durch einhalbstündiges Erhitzen auf 100° ein grosser Teil ihres Wassergehaltes entzogen wurde. Auf eine derartig wasserarme Gelatine wirkten die Aldehyde nicht so leicht ein, und das Vorhandensein einer gewissen Menge Wassers hat sich doch als notwendig herausgestellt, wie nachstehend aufgeführte Versuche zeigen. Die Dauer der Einwirkung betrug ebenfalls eine halbe Stunde bei 70°; Die Lösungen enthielten 0,5 % Aldehyd.

Acetaldehyd in Benzol. Gel. klar, unlöslich.
Crotonaldehyd in Cloroform. Gel. klar, löslich.
Crotonaldehyd in Aceton. Gel. löslich bis auf einige kleine Fetzen.

Valeraldehyd in Cloroform, „ Aceton, „ Benzol. } Gelatine klar, löslich.

Oxime.

Name.	Flüssig.	Dampf.	Wasser.	Methylalkoh.	Äthylalkohol.
Formoxim			löslich		
Acetaldoxim	70° löslich	70° löslich	löslich	70° löslich	70° löslich
Benzaldoxim	70° löslich	70° löslich		70° löslich	70° löslich

Acetale.

Name	Flüssig	Dampf	Wasser	Methyl-alkohol	Äthyl-alkohol	Chloro-form	Aceton	Benzol
Methylendi-methyläther	70° löslich	70° löslich		70° schwer löslich	70° löslich	70° löslich	70° löslich	70° löslich
Methylendiäthyl-äther	50° un-löslich	70° schwer löslich		70° un-löslich	70° un-löslich	70° un-löslich	70° schwer löslich	70° un-löslich
Äthyliden-dimethyläther	50° un-löslich	70° un-löslich		70° un-löslich	70° löslich	70° löslich	70° löslich	70° löslich
Äthylidendiäthyl-äther	70° löslich	70° schwer löslich	löslich	50° un-löslich	70° löslich	70° löslich	70° löslich	70° löslich

Äthylidendimethyläther, dampfförmig giebt eine braune unlösliche Gelatine, während Äthylidendimethyläther und Methylendimethyläther farblose Gelatine liefern.

Verhalten von Eiweiss:

Es blieb nun noch zu untersuchen, wie die Aldehyde auf Eiweiss wirken.. Zu diesem Zwecke wurden Aldehyde zu 0,5% in den betreffenden Lösungsmitteln gelöst und in diesen Lösungen Hühnereiweiss, welches bei 30—25° getrocknet war, eine halbe Stunde lang einer Temperatur von 70° ausgesetzt. Das Eiweiss wurde bei Anwendung von

Paraldehyd in Methylalkohol unlöslich, bräunlich.
„ in Benzol löslich.
Propionaldehyd in Äthylalkohol unlöslich gelbgefärbt.
Valeraldehyd in Methylalkohol unlöslich.
„ in Aceton löslich.
„ in Benzol löslich.

Vergleicht man diese Ergebnisse mit den bei Gelatine erzielten, so tritt eine völlige Übereinstimmung hervor.

Wirkung von anorganischen Körpern.

Die katalysierende Wirkung vom Chromsäure-Salzen und Eisensalzen, welche von Ostwald[1]) beobachtet worden ist, gab Veranlassung zu prüfen, ob auch diese Stoffe einen härtenden Einfluss auf Gelatine ausüben. Eine bekannte Thatsache ist es, dass Gelatine durch Einwirkung von Chromsäure und deren Salzen sowie nachfolgendes Belichten in eine durchaus unlösliche Form übergeführt wird. Es wurde nun eine 2prozentige Ammoniumdichromatlösung[2]) hergestellt und in dieselbe Gelatine gelegt. Nach ein viertelstündigem Einweichen

1) Zeitschrift f. phys. Chemie. 1888. 137.
P. Walden, Zeitschr. f. phys. Chem. X. 699.

wurde die Gelatine lufttrocken gemacht und nach dem Einweichen in Wasser auf ihre Löslichkeit geprüft. Dieser Prozess wurde sowohl bei Tageslicht als auch im Dunkelzimmer vorgenommen. In beiden Fällen erwies sich die Gelatine als unlöslich bezw. sehr schwer löslich; die gelbgefärbte Gelatine zeigte beim Kochen eine starke Contraction. — Bei den Eisensalzen erwiesen sich die Oxydulverbindungen als zum Härten geeignet. Eine 2 prozentige Eisenchlorürlösung machte die Gelatine nach einhalbstündiger Einwirkung merklich schwerer löslich; auch eine Ferrosulfat- und Ferroammoniumsulfatlösung zeigte die gleiche Einwirkung, während die Eisenoxydsalze ohne jeglichen Einfluss blieben, wahrscheinlich wegen der durch Hydrolyse sich abspaltenden Säure. — Auch andere Salze wurden auf ihr Verhalten gegen Gelatine geprüft; so z. B. Kupferchlorür- und Kupferchlorid-Lösung, Kaliumferrocyanid und Kaliumferricyanid-Lösung, Mangansulfat- und Kupfersulfat-Lösung. Von diesen Salzlösungen zeigte keine irgend welchen Einfluss auf Gelatine, dieselbe blieb löslich. — Wasserstoff in statu nascendi übte jedoch einen härtenden Einfluss auf Gelatine aus. Durch Digestion in einem Wasserstoff entwickelnden Gemisch aus Zink und Ammoniak wurde schwer lösliche Gelatine erhalten. Dieselbe war trübe, fast unlöslich und stark zinkhaltig. —

Sauerstoff in statu nascendi wirkte auf Gelatine nicht ein. Zuerst wurde Wasserstoffsuperoxydlösung in ihrem Verhalten gegen Gelatine untersucht; diese blieb löslich. Um nun Sauerstoff in nascierendem Zustande darzustellen, wurde Wasserstoffsuperoxyd mit Silberoxyd zusammengebracht und in diese Mischung Gelatine gelegt. Bei einem zweiten Versuch wurde statt Silberoxyd überschwefelsaures Kali angewandt. Eine Härtung trat in keinem Fall ein.

Verhalten von gehärteter und nicht gehärteter Gelatine bei der Hydrolyse.

Es blieb nun noch übrig, gehärtete Gelatine gegenüber ungehärteter näher zu charakterisieren. Da die Wirkung der Katalysatoren vermutlich auf einem Anhydrisierungsprozess ähnlich der Esterifizierung beruht, so war zu erwarten, dass durch Erwärmen bei Gegenwart von genügend Wasser eine allmähliche Hydrolyse einträte, welche durch die Gegenwart verdünnter Säure beschleunigt werden würde. Eiweisskörper zeigten, nachdem sie durch Säuren in ein Coagulum verwandelt worden waren, vor und nach der Behandlung mit Formalin eine verschiedene Widerstandsfähigkeit gegen überschüssige Säure. Als Weigle und Merkel[1]) den Fettgehalt einer mit Formalin versetzten Milch nach der N. Gerber'schen Methode zu bestimmen beabsichtigten, fanden sie, dass Schwefelsäure keine Lösung des Caseins wie bei normaler Milch herbeiführte. Eigene Versuche haben diese Angaben bestätigt und gezeigt, dass erst Erwärmen auf dem Wasserbade eine Auflösung nach einer halben Stunde bewirkt. Bei Gelatine zeigte sich, je nach der zum Härten angewandten Methode, eine verschiedene Widerstandsfähigkeit gegen verdünnte Säuren. Um diese Widerstandsfähigkeit etwas genauer zu untersuchen, wurden drei verschieden starke Schwefelsäuren verwandt, und zwar

a) 1 Volum Schwefelsäure (1,825) + 2 Vol. Wasser.
b) 1 Volum „ + 4 Vol. „
c) 1 Volum „ + 10 Vol. „

Mit Formalin, Acetaldehyd und Acrolein gehärtete Gelatine zeigte die gleiche Widerstandsfähigkeit, während

1) Forschungs-Ber. 1895. 4.

die durch Erhitzen auf 150° gehärtete Gelatine sehr bald löslich war. In Mischung Nr. a lösten sich die Formalin-, Acetaldehyd- und Acrolein- Gelatine nach 14 Stunden auf, die wasserfreie schon nach einer Stunde. In Mischung b. war dazu eine Zeitdauer von 36 resp. 3 Stunden erforderlich. In Mischung c. 60 resp. 12 Stunden.

Obwohl die sämtlichen, aufgeführten Versuche mit der Annahme katalytischer Wirkung sich in Übereinstimmung befinden, ist es gleichwohl nicht ausgeschlossen, dass auch chemische Reaktionen der Katalysatoren bei der Härtung der Gelatine sich beteiligen [1]).

G. Hauser, Herrmann, Blum, Trillat, Weigle und Merkel haben die stark desinficierenden Eigenschaften des Formaldehyds erkannt und in Untersuchung gezogen. Trillat [2]) fand z. B., dass Bouillon, mit Milzbrand geimpft, steril bleibt in einer Verdünnung von 1: 25000 Formaldehyd. Gegner [3]) untersuchte die Einwirkung der Formalindämpfe auf Cholera-Typhus und Milzbrandbacillen und kam zu ausserordentlich günstigen Resultaten. Um nun zu prüfen, ob der Formaldehyd nicht zur Konservierung von leicht verderblichen Nahrungsmitteln geeignet sei, wurde eine Reihe von Versuchen ausgeführt.

Eine frisch geschlachtete ausgenommene Taube wurde eine viertel Stunde lang in eine 0,2 prozentige Formaldehydlösung gelegt. Nach 9 Tagen, am 18. Juli, war dieselbe noch vollkommen geruchlos; sie wurde gekocht, um auf ihren Geschmack geprüft zu werden Derselbe unterschied sich in nichts vor dem in normaler Weise zubereiteten Taubenfleisch. Ein Teil dieser gekochten Taube wurde nun in 0,2 prozentige Formaldehydlösung 10 Minuten lang gelegt und

1) Vergl. E. Beckmann. Berl. Ber. 26. 2.

2) Comptes rentus 114, 1278. 115, 290.

3) Dissertation Erlangen 1893.

dann trocken in einem nicht dicht verschlossenen Becherglase aufbewahrt. Ein anderer Teil der gekochten Taube diente als Kontrolprobe. Während letztere schon nach 2 Tagen verdarb, — es wurden diese Versuche bei Sommertemperatur angestellt, — hielt die mit Formalin behandelte Taube sich bis zum 1. Juli. Dann erst zeigten sich auf der Oberfläche einige Schimmelpilze.

Mit Fischen wurden ähnliche Versuche angestellt. Fische sind bekanntlich in heisser Jahreszeit dem Verderben ausserordentlich leicht unterworfen. 2. Weissfische wurden geschlachtet und ausgenommen; der eine wurde eine viertel Stunde lang in 0,2prozentige Formalinlösung gelegt, während der andere als Kontrolprobe aufbewahrt wurde.

Während dieser bereits am nächsten Tag verdarb, war der andere noch vollkommen unverändert: auch am dritten Tag war nichts von einer Zersetzung zu bemerken; der Geschmack des zubereiteten gekochten Fisches zeigte keinen Unterschied von dem frisch geschlachteter Fische. Am 27. Juni wurde ein eben verendeter Fisch unausgenommen eine viertel Stunde lang in 0,3prozentige Lösung gelegt. Derselbe war am 30. Juni verdorben, während ein zu gleicher Zeit verendeter, ebenfalls unausgenommener Fisch schon am 28. einen Fäulnisgeruch entwickelte. Am 27. Juni wurden ferner mehrere Weissfische geschlachtet, ausgenommen und 10 Minuten lang in 0,2prozentige Formaldehydlösung gelegt. Einer dieser Fische wurde am 2. Juli zubereitet; der Geschmack liess nicht auf Anwendung eines Konservierungsmittels schliessen. Noch am 11. Juli waren die so behandelten Fische geruchlos und verrieten durch nichts eine etwa eingetretene Zersetzung, trotzdem an einigen Tagen in dem Aufbewahrungsraum eine Temperatur von 26 und 27° C. zu verzeichnen war.

Für Fische erwies sich demnach der Formaldehyd als ein vorzügliches Konservierungsmittel. Nicht ganz den Erwartungen als solches entsprach er bei den mit verschiedenen Fleischsorten angestellten Versuchen. Wohl wirkte er hier auch stark fäulniswidrig; jedoch waren dazu 0,2prozentige Lösungen erforderlich, bei deren Anwendung das betreffende Fleisch dann einen eigentümlich faden, süsslichen, wenn auch nur schwach bemerkbaren Geschmack erhielt, welcher auch von Weigle und Merkel[1]) beobachtet wurde. Bei Anwendung von 0,1prozentiger Formaldehydlösung kann man jedoch jedes Fleisch, ohne Bedenken vor dem Auftreten eines Nebengeschmackes hegen zu müssen, selbst in sehr heisser Zeit 5 Tage lang aufbewahren.

Die Versuche wurden derartig ausgeführt, dass die betreffenden Fleischsorten 10 Minuten lang in eine 0,05, 0,1 und 0,2prozentige Lösung gelegt, sodann in einem Becherglase, das durch einen Pappdeckel lose verschlossen war, aufgehängt wurden. Zuerst verdarben die Fleischproben, die nicht mit Formalin behandelt waren, sondern nur zur Kontrole dienten. Sodann gingen die mit 0,05prozentiger Lösung behandelten Proben in Verwesung über. Von den mit 0,1prozentiger Formalinlösung behandelten Proben verdarb zuerst das Kalbfleisch, dann das Rindfleisch; das Kalbfleisch ist auch unter normalen Verhältnissen zum Verderben am meisten geneigt. Das mit 0,2prozentiger Lösung behandelte Kalbfleisch hielt sich lange Zeit. Dass auf der mit 0,2prozentiger Formalinlösung behandelten Probe von Schweinefleisch sich Pilzkulturen ansiedelten, während die mit 0,1prozentiger Lösung behandelte davon freiblieb, ist wohl nur einem Zufall zuzuschreiben. In beiliegender Tabelle sind die bei diesen Versuchen gefundenen Resultate aufgeführt.

[1]) Forschungs-Ber. 1895. 4.

Einige Versuche, Fleisch zu konservieren, wurden auch derartig ausgeführt, dass man dasselbe mit 0,2 prozentiger Formalinlösung abwusch, sodann durch einen noch warmen Gelatine-Leim (5 Gelatine in 100 Wasser) zog, dem einige Tropfen Formaldehyd zugesetzt waren. Beim Erkalten des Leimes bildete derselbe einen dichten Überzug über dem Fleisch. Nach 8 Tagen wurde ein Stück derartig behandelten Rindfleisches zerschnitten. Die Schnittfläche zeigte in der Mitte die natürliche fleischrote Farbe, während die Oberfläche graubraun war; das Fleisch sah aus wie frisch zubereitetes Roast-beef.

Nicht überall ist die Konservierung von Genussmitteln mit Formalin zu empfehlen. Frische Erdbeeren gehen durch das Abwaschen mit demselben ihres Aromas verlustig. Die Bildung von Schimmelpilzen wurde durch Behandlung mit Formalin um zwei Tage verzögert, wie aus einem Control-Versuch hervorging. Dass die Behandlung der Milch mit Formaldehyd dieselbe sehr gut konserviert, zugleich aber die leichte Verdaulichkeit derselben stark beeinträchtigt, haben Weigle und Merkel[1]) bereits festgestellt.

Betrachtet man nun die mit Formaldehyd als Konservierungsmittel erhaltenen günstigen Resultate, so ist es wohl zu vermuten, dass derselbe mit der Zeit eine ausgedehntere Verwendung finden wird, z. B. bei dem Versand von frischen Fischen. Die Anwendung als Desinfiziens wird noch wesentlich begünstigt durch

1) die Ungiftigkeit des Formaldehyds,
2) die Billigkeit desselben und
3) die Einfachheit der Ausführung.

[1]) Forschungs-Ber. 1895. 4.

Zum Schlusse ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Beckmann, für die liebenswürdige Unterstützung, sowie für das stets bezeugte Wohlwohlen auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Hugo Ottomar Elsner, evangelischer Confession, wurde geboren den 3. Dezember 1869 zu Gallnau i. Pr. als Sohn des im Jahre 1882 verstorbenen Landwirtes P. Elsner. Meine erste Ausbildung erhielt ich zu Hause und in der Vorschule des Gymnasiums zu Tilsit; meine spätere auf den Gymnasien zu Tilsit, Hirschberg in Schlesien und Gleiwitz, welch letzteres ich im September 1886 verliess, um mich der Pharmazie zu widmen. Am 1. Oktober 1886 trat ich in Grottkau in die Lehre und bestand im September 1889 vor der Prüfungskommission zu Oppeln das Gehülfenexamen. Nach der gesetzlich vorgeschriebenen Conditionszeit besuchte ich im W.-S. 1892 die Universität Halle. Im S.-S. 1893 bezog ich die Universität Erlangen, an welcher ich im S.-S. 1894 die pharmazeutische Staatsprüfung ablegte. Hierauf widmete ich mich dem Studium der Chemie und arbeitete drei Semester im Laboratorium für angewandte Chemie des Herrn Prof. Dr. Beckmann, in welcher Zeit die Anfertigung vorliegender Arbeit erfolgt ist.

Datum.	19. VI.	20. VI.	21. VI.	22. VI.	23. VI.	24. VI.	25. VI.	26. VI.	27. VI.	28. VI.	29. VI.	30. VI.	1. VII.	2. VII.	3. VII.	4. VII.
Höchste Temperatur.	21°	22°	18°	23°	25°	24°	21°	21°	22°	22°	24°	26°	27°	25°		
Rindfleisch ohne CH_2O	Früh um 9 Uhr die Proben angesetzt.	Alle Proben noch unverdorben.	fing an zu verderben	verdorben												
„ „ 0,05%					verdorben											
„ „ 0,1%						fing säuerlich zu riechen an	Es zeigten sich Schimmelpilze	Schimmelpilze, das Fleisch roch noch nicht. gegessen	verdorben							
„ „ 0,2%																
Schweinefleisch ohne CH_2O			fing an zu verderben	verdorben												Fleisch noch gut
„ „ 0,05%					verdorben											
„ „ 0,1%											Es siedelten sich Schimmelpilze an		Fleisch roch noch nicht	wie am 1. VII.	verdorben	
„ „ 0,2%																
Kalbfleisch ohne CH_2O			vordorben													
„ „ 0,05%					verdorben											
„ „ 0,1%								säuerlich Schimmelpilze	verdorben							
„ „ 0,2%										säuerlicher Geruch	Pilzbildung	Fäulnisgeruch nicht wahrnehmbar				fängt an zu verderben